

Original document

## PAPERMAKING SIZE COMPOSITION

Publication JP63196796 (A)  
number:

Publication 1988-08-15  
date:

Inventor(s): URUSHIBATA HIDEAKI; SHIDA JUN; YASUDA YUTAKA ±

Applicant(s): KAO CORP ±

Classification:

- C08F20/34; C08F220/34; C08F220/42; C08F220/60; C08L33/04; C08L33/14;  
international: C08L33/24; C08L33/26; C08L57/04; D21H17/07; C08F20/00; C08F220/00; C08L33/00;  
C08L57/00; D21H17/00; (IPC1-7): C08F220/34; C08F220/60; C08L33/14; C08L33/26;  
C08L57/04; D21H3/12

- European:

Application JP19870024127 19870204  
number:

Priority JP19870024127 19870204  
number(s):

[View INPADOC patent family](#)

[View list of citing documents](#)

Abstract not available for **JP 63196796 (A)**

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-196796

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)8月15日

D 21 H 3/12  
 // C 08 F 220/34  
           220/60  
 C 08 L 33/14  
           33/26  
           57/04

MMQ  
 MNA  
 L HW  
 L J V  
 LMK

7003-4L  
 8620-4J  
 8620-4J  
 7167-4J  
 7167-4J  
 7445-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 製紙用サイズ剤組成物

⑯ 特 願 昭62-24127

⑰ 出 願 昭62(1987)2月4日

⑱ 発 明 者 漆 畑 英 明 和歌山県和歌山市西浜1450  
 ⑱ 発 明 者 志 田 純 和歌山県和歌山市西浜1130 星和寮  
 ⑱ 発 明 者 安 田 裕 大阪府貝塚市津田北町9-18  
 ⑲ 出 願 人 花 王 株 式 有 限 公 司 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号  
 ⑳ 代 理 人 弁 理 士 古 谷 馨

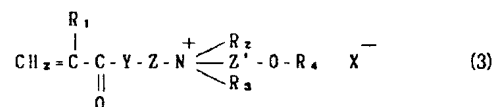
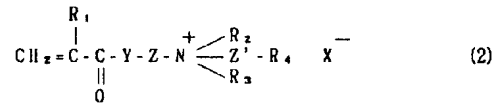
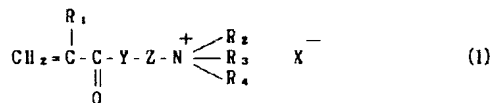
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

製紙用サイズ剤組成物

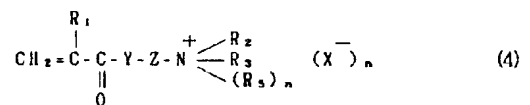
## 2. 特許請求の範囲

- 1 炭素数4～28の炭化水素基と重合可能な官能基とを有するカチオン性界面活性剤(A) 1～20モル%、共重合可能なカチオン性モノマー(B) 2.5～25モル%及び共重合可能な非イオン性モノマー(C) 71～95モル%とからなる水溶性共重合体及びケテン二量体を含むことを特徴とする製紙用サイズ剤組成物。
- 2 炭素数4～28の炭化水素基と重合可能な官能基とを有するカチオン性界面活性剤(A) が下記一般式(1)、(2)、(3)で表わされる化合物の群から選ばれたカチオン性界面活性剤である特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物。



〔式中、 $\text{R}_1$ は水素原子又はメチル基を表わし、 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ は炭素数1～3の低級アルキル基を表わし、 $\text{R}_4$ は炭素数4～28の炭化水素基を表わし、 $\text{Y}$ は酸素原子又は-NH-を表わし、 $\text{Z}$ 及び $\text{Z}'$ は炭素数1～4のアルキレン基又は炭素数2～4のヒドロキシアルキレン基を表わし、 $\text{X}$ はハロゲン原子又は酸残基を表わす。〕

- 3 カチオン性モノマー(B) が下記一般式(4)で表わされる化合物である特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物。



〔式中、 $R_1$ は水素原子又はメチル基を表わし、 $R_2$ 及び $R_3$ は炭素数1～3のアルキル基を表わし、 $R_4$ は水素原子、炭素数1～3のアルキル基又は炭素数2～4のヒドロキシアルキル基を表わし、 $Y$ は-NH-を表わし、 $Z$ は炭素数1～4のアルキレン基又は炭素数2～4のヒドロキシアルキレン基を表わし、 $n$ は0又は1、 $X$ はハロゲン原子又は酸残基を表わす。〕

- 4 非イオン性モノマー(C)がアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルより成る群から選ばれた1種又は2種以上の化合物である特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

ものの上記の理由によりその使用が極めて制限されているのが現状である。この為、上記欠点を克服した、紙質を劣化させず、炭酸カルシウムの使用可能な中性サイズ剤の開発が望まれていた。

近年この目的を達成すべく、種々の中性サイズ剤が提案されているが、中でもケテン二量体を水にコロイド状に分散したサイズ剤が最も有望であると考えられており、数多くの特許が出願されている。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、これら多くの研究努力にもかかわらず、ケテン二量体系サイズ剤には次の欠点が依然としてある。第1には、上質紙用途であるが強サイズを得るために内添サイズ処理した場合（一般的には、サイズ剤0.1～0.3%を対パイプ重量に対し添加する。）、完成紙の静摩擦係数が小さくなることである。これは、紙製造最終工程で完成紙をリールで巻き取る際の耳部分の不均一及びカッターで平判製品、小判

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は製紙用サイズ剤組成物に関する。更に詳しくは、特定の水溶性ポリマーを使用し、ケテン二量体を安定に分散させた中性抄紙用サイズ剤に関する。

#### 〔従来の技術〕

従来より製紙用サイズ剤としてロジンもしくは強化ロジン（マレイン化ロジン）が広く利用されている。しかしながら、このロジン系サイズ剤は硫酸アルミニウムによる定着を必要とする為、多くの問題を有している。即ち、硫酸アルミニウムによる定着は、抄造時の抄造水のpHが低い（酸性）為、抄紙機械の損傷が大きく紙の印刷適性を悪くし、更に紙の長期保存による変色の虞れがある等の欠点が指摘されてきた。又、填料として炭酸カルシウムを使用した時、炭酸カルシウムが酸性溶液中で分解する為、ロジン系サイズ剤は使用出来ない。炭酸カルシウムは安価であり、白色度も高い為、紙の填料として使用すれば、有効であることは判っている

製品を作る際の荷崩れ、更にはワインダーで巻取製品を作る際の耳部分の不均一といった現象が現れる。これは一般的には「すべり」の問題として取り上げられる。この問題は紙製造工程での生産性低下、印刷会社での印刷ずれ即ち印刷不良品発生につながるため、ケテン二量体系サイズ剤の使用が極めて制限されているのが現状である。第2には、反応性の高いケテン二量体を保護コロイド能を有した分散剤を使用して水にコロイド状に分散したサイズ剤は、貯蔵安定性（耐加水分解性）が劣ることである。そのため、使用期間の制限、サイズ剤の保存温度の保守に十分な注意を払わなければならない。ケテン二量体系サイズ剤には、中性領域で使用できる、低添加量でサイズ効果が出る、高サイズ紙が得られる等の優れた性能があるにもかかわらず、上記の欠点がある使用を妨げている。従って、製紙業界では高静摩擦係数紙が得られ、しかも貯蔵安定性の優れたケテン二量体系サイズ剤の開発が望まれている。

(問題点を解決するための手段)

上記の様な状況に鑑み、本発明者らは、高静摩擦係数紙が得られ、しかも貯蔵安定性の優れたケテン二量体系サイズ剤として有効な製紙用サイズ剤組成物を見出すべく鋭意研究の結果、分散剤としてある特定の化合物から構成された水溶性共重合物をケテン二量体と共に水中に配合すると、高静摩擦係数紙を得ることができ、しかも貯蔵安定性の優れたサイズ剤組成物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は炭素数4～28の炭化水素基と重合可能な官能基とを有するカチオン性界面活性剤(A)を必須成分として含む水溶性共重合物及びケテン二量体とを含有することを特徴とする製紙用サイズ剤組成物を提供するものである。

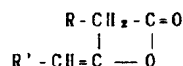
本発明を構成する必須成分の一つである水溶性共重合物(以下水溶性ポリマーと記す)は炭素数4～28の炭化水素基と重合可能な官能基とを有するカチオン性界面活性剤(A)が共重合された水溶性ポリマーであって、共重合可能なカ

チオン性モノマー(B)及び共重合可能な非イオン性モノマー(C)とを共重合して得られる。

該水溶性ポリマー中の各モノマーの成分の比率も重要であり、(A)は1～20モル%、(B)は2.5～25モル%、(C)は71～95モル%であるのが好適である。各モノマーの成分比率が上記範囲の水溶性ポリマーを含有する製紙用サイズ剤組成物は高静摩擦係数紙を得ることができ、しかも優れた貯蔵安定性を示す。

本発明に係わるケテン二量体としては、特開昭48-48702号公報、特開昭52-110906号公報、特開昭52-118010号公報、特開昭55-98997号公報、特開昭55-116898号公報等に開示されている公知のケテン二量体をいずれも使用できる。

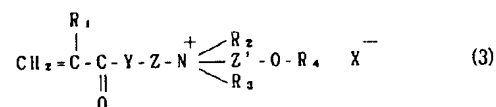
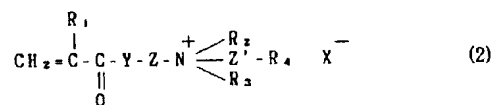
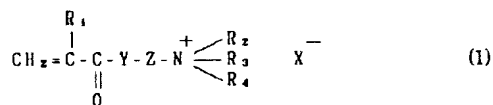
該ケテン二量体は次の一般式で表わされる。



上式中、R及びR'は各々炭素数8～24、好ましくは12～22の炭化水素基を示す。これら炭化水素基としては、例えばオクチル、デシル、ド

デシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル基等のアルキル基、オクテニル、デセニル、ドデセニル、テトラデセニル、ヘキサデセニル、オクタデセニル、エイコセニル基等のアルケニル基、オクタフェニル、ノニルフェニル、ドデシルフェニル基等のアルカリール基等が例示でき、これらのうちアルキル基が好ましい。上記ケテン二量体は1種単独でもまた2種以上混合しても使用できる。

本発明に係わる炭素数4～28の炭化水素基と重合可能な官能基とを有するカチオン性界面活性剤(A)としては、下記一般式(1)、(2)、(3)で表わされる炭素数4～28の炭化水素基を持つ四級アンモニウム塩でアクリル酸又はメタクリル酸、好ましくはメタクリル酸系の重合性の良いカチオン性界面活性剤が例示される。

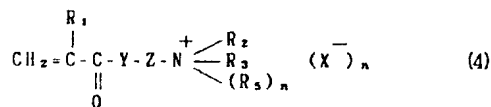


(式中、R<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基を表わし、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は炭素数1～3の低級アルキル基を表わし、R<sub>4</sub>は炭素数4～28の炭化水素基を表わし、Yは酸素原子又は-NH-を表わし、Z及びZ'は炭素数1～4のアルキレン基又は炭素数2～4のヒドロキシアルキレン基を表わし、Xはハロゲン原子又は酸残基を表わす。)

一般式(1)、(2)又は(3)で表わされる化合物としては2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル-N,N,N-ジメチルアルキル(C<sub>4</sub>～C<sub>28</sub>)アンモニウム塩、2'-メタクリロイルオキシエチル-N,N-ジメチル-2-ヒドロキシ-3-アルキル(C<sub>4</sub>～C<sub>28</sub>)プロピルアンモニウム

塩、2'-ヒドロキシ-3'-メタクリロイルオキシプロピル-N,N-ジメチル-3-アルキル(C<sub>4</sub>~C<sub>20</sub>)オキシプロピルアンモニウム塩等を挙げることができる。

本発明に係わるカチオン性モノマー(B)としては、下記一般式(4)で表わされるアクリルアミド又はメタクリルアミド系カチオン性モノマーが好ましい。



[式中、R<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基を表わし、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は炭素数1~3のアルキル基を表わし、R<sub>5</sub>は水素原子、炭素数1~3のアルキル基又は炭素数2~4のヒドロキシアルキル基を表わし、Yは-NH-を表わし、Zは炭素数1~4のアルキレン基又は炭素数2~4のヒドロキシアルキレン基を表わし、nは0又は1、Xはハロゲン原子又は酸残基を表わす。]

前記一般式(4)で表わされる化合物としては、

メチルエチルケトン、トルエン、水等及びこれらの混合溶媒が使用できる。ラジカル重合開始剤としては用いた溶媒に可溶なものを選択すれば良い。例えば2,2'-アゾビスイソブチルニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩等が使用できる。重合温度はラジカル開始剤の分解温度により設定される。

本発明の製紙用サイズ剤組成物を得るには、まず上記の水溶性ポリマーを1~30重量%、好ましくは2~10重量%水中に溶解し昇温する。昇温されたポリマー水溶液中に溶解したケテン二量体を5~35重量%、好ましくは10~30重量%混合分散する。この分散時の温度は100℃以下、好ましくは80℃以下であることが望ましい。あまり高温であるとケテン二量体は水と反応してサイズ効果を有しない反応生成物を与える恐れがある。又本発明のサイズ剤組成物の静摩擦係数の大きい紙を与える効果及び貯蔵安定効果を損なわない範囲において、他の分散剤あるい

3-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドの4級アンモニウム塩又は酸塩並びに3-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドの4級アンモニウム塩又は酸塩及びそれらの未中和物等を挙げることができる。

本発明に係わる非イオン性モノマー(C)としてはアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、ジアセトンアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリロニトリル及びメタクリロニトリル等を挙げることができる。

本発明に係わる水溶性ポリマーは前記モノマー(A)、(B)及び(C)の混合物を溶媒中ラジカル開始剤の存在下で重合せしめることによって得ることができる。溶媒としてはメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、

は乳化剤を添加することは何ら差支えない。

本発明のサイズ剤組成物分散液中に分散されたケテン二量体の粒径は一般に5ミクロン以下が望ましい。例えば本発明になるサイズ剤組成物は水に分散された状態で用いられるが、水中に分散されたサイズ剤粒子の粒径は5ミクロン以下、好ましくは1ミクロン以下であることが望ましい。粒径が5ミクロンより大きい場合には分散液の安定性が損なわれたり、サイズ効果が劣ったりする恐れがある。サイズ剤粒子の分散にはホモミキサー、超音波乳化機、高圧吐出型ホモジナイザー等が使用できる。

本発明のサイズ剤を歩留りよく使用するために、定着剤の使用が有効であるが、その定着剤としてはカチオン性ポリマーが好ましい。定着剤として使用されるカチオン性ポリマーの好ましい例としては、カチオン化澱粉、カチオン化セルロース、ポリアミド-エビハロヒドリン系ポリマー、ポリエチレンイミン、ポリビニルピリジン及びその四級化物、ポリジメチルアミノ

エチルメタクリレート及びその四級化物、ポリジエチルアミノエチルメタクリレート及びその四級化物、またこれらカチオン性モノマーとアクリルアミドとの共重合体等を挙げることができる。

本発明の実施にあたって、本発明のサイズ剤組成物はパルプ重量に対する固型分として0.01～2重量%、好ましくは0.05～1重量%添加される。これらのサイズ剤の添加水準は目的とする紙に要求されるサイズ度に応じて加減されることは言うまでもない。

#### 〔発明の効果〕

本発明に係わる製紙用サイズ剤組成物は貯蔵安定性が優れ、しかもそのサイズ剤組成物を使用すると静摩擦係数の高い紙を得ることができる。

#### 〔実施例〕

以下に本発明を製造例及び実施例をもって詳細に説明するが、本発明はこれら実施例等に制約されるものではない。

尚、例中の部は重量基準である。

(水溶性ポリマーの合成)

#### 製造例 1

予め加熱還流させておいたイソプロパノール100部に2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルジメチルスチアールアンモニウムクロライド4.7部、3-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドジエチル硫酸化物12.3部、アクリルアミド10.6部及び2'-アゾビスイソブチルニトリル0.5部を含むイソプロパノール溶液100部を2時間かけて滴下した。滴下後3時間反応液を加熱還流した後、水200gを加えて稀釈し、イソプロパノールを留去し、濃度調節し固型分20.0%の水溶液を得た。

#### 製造例 2～5 及び 比較製造例 1

全仕込みモノマー量を0.2モルとして仕込み、モノマー組成を表1に示すように変化させ、製造例1と同様の方法で各種ポリマーを得た。表1中の( )内の数字は各モノマーの仕込みモル%を表わす。

表 1

|         | カチオン性界面活性剤   | カチオン性モノマー                                       | 非イオン性モノマー                 |
|---------|--|---|---------------------------|
| 製造例 1   | 2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルジメチルスチアールアンモニウムクロライド (1)                   | 3-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドジエチル硫酸化物(24)                | アクリルアミド (75)              |
| 製造例 2   | $\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメチルスチアールアンモニウムクロライド (17.5)                  | 3-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドジエチル硫酸化物(2.5)              | アクリルアミド (80)              |
| 製造例 3   | 2'-メタクリロイルオキシエチル-(N,N-ジメチル)-2-ヒドロキシ-3-スチアールプロピルアンモニウムクロライド (5)     | 3-ジエチルアミノプロピルメタクリルアミド酢酸化物(5)                    | メタクリルアミド (90)             |
| 製造例 4   | 2'-ヒドロキシ-3'-メタクリロイルオキシプロピル-(N,N-ジメチル)-3-ドデシルオキシプロピルアンモニウムクロライド(20) | 3-ジエチルアミノプロピルアクリルアミド塩酸化物(5)                     | ホリエチレングリコールモノメタクリレート (75) |
| 製造例 5   | $\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメチルスチアールアンモニウムクロライド (5)                     | 3-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドジエチル硫酸化物(10)               | アクリルアミド (85)              |
| 比較製造例 1 | $\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメチルスチアールアンモニウムクロライド (5)                     | $\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート(40) | アクリルアミド (55)              |

(サイズ剤組成物の調整)

表 3

実施例 1～9、比較例 1～3

製造例 1～5 及び比較製造例 1 で製造された水溶性ポリマー、カチオン澱粉を水に溶解し、加温後これに表 2 で示されるケテン二量体を加えて 70℃ で融解し、高圧吐出型ホモジナイザーで圧力 200kg/cm<sup>2</sup> にて乳化し、更に冷却してサイズ剤組成物を得た。得られたサイズ剤組成物の組成を表 3 に示す。

表 2 ケテン二量体の脂肪酸組成

|   | 原料直鎖飽和脂肪酸組成 (重量%) |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
|---|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|   | C <sub>12</sub>   | C <sub>14</sub> | C <sub>16</sub> | C <sub>18</sub> | C <sub>20</sub> | C <sub>22</sub> | C <sub>24</sub> |
| a | 0                 | 0.5             | 5.1             | 90.8            | 2.1             | 0               | 0               |
| b | 0                 | 0.1             | 4.5             | 17.6            | 35.8            | 37.7            | 2.2             |
| c | 0.1               | 3.6             | 30.2            | 62.9            | 0.8             | 0               | 0               |

| サイズ剤組成物 | ケテン二量体 (重量%) | 水溶性ポリマー (重量%)       |
|---------|--------------|---------------------|
| 実施例 1   | c (17)       | 製造例 1 (3)           |
| " 2     | c (17)       | " 2 (3)             |
| " 3     | c (17)       | " 3 (3)             |
| " 4     | c (17)       | " 4 (3)             |
| " 5     | c (17)       | " 5 (3)             |
| " 6     | c (20)       | " 1 (5)             |
| " 7     | b (20)       | " 5 (5)             |
| " 8     | b (25)       | " 1 (5)             |
| " 9     | a (16)       | " 2 (4)             |
| 比較例 1   | a (17)       | カチオン澱粉 (N=0.5%) (3) |
| " 2     | b (17)       | " (N=0.8%) (3)      |
| " 3     | c (17)       | 比較製造例 1 (3)         |

(貯蔵安定性の比較)

表 3 で示したサイズ剤組成物の貯蔵安定性、即ちケテン二量体の加水分解率を測定した。加水分解率は、モノメチルアミンとケテン二

量体の化学反応を利用し、電位差滴定法で求める方法を用いた (数値はサイズ剤組成物製造直後のケテン二量体量と経日後のケテン二量体量との比率で表わす。)。尚、貯蔵温度は夏季を想定し、40℃ とした。得られた結果を表 4 に示す。

表 4

| サイズ剤組成物 | ケテン二量体加水分解率 (%) (貯蔵安定性) |      |      |
|---------|-------------------------|------|------|
|         | 5 日                     | 10 日 | 20 日 |
| 実施例 1   | 3                       | 6    | 10   |
| " 2     | 4                       | 5    | 7    |
| " 3     | 3                       | 5    | 8    |
| " 4     | 5                       | 8    | 12   |
| " 5     | 4                       | 7    | 10   |
| " 6     | 2                       | 5    | 9    |
| " 7     | 3                       | 6    | 11   |
| " 8     | 4                       | 7    | 12   |
| " 9     | 3                       | 7    | 10   |
| 比較例 1   | 5                       | 9    | 13   |
| " 2     | 7                       | 15   | 26   |
| " 3     | 6                       | 14   | 26   |

(静摩擦係数の比較)

抄紙方法

本試験に用いた成紙は次に示す条件下で製造した。

パルプ：LBKP（カナディアンスタンダードフリーネス400ml）

サイズ剤添加量：パルプ重量に対する固型分0.2%

定着剤：カチオン化澱粉（市販品）パルプ重量に対する固型分0.5%

填 料：重質炭酸カルシウム（市販品）紙中炭酸カルシウムが12%になるように調節して添加

定着時pH：8.0

抄 造：タッピー角型手抄き機

プレス：3.5 kg w/cm<sup>2</sup> × 2 分間

乾 燥：回転式ドライヤー、100℃ × 40秒間

秤 量：70g/m<sup>2</sup>

#### 静摩擦係数の測定

静摩擦係数は傾斜法により、下式から求めた。

$$\mu s = \tan \theta s$$

$\mu s$ ：静摩擦係数

$\theta s$ ：物体がすべり落ちる時の角度

結果を表5に示す。尚、測定に供した成紙は抄紙後10日間、調湿を25℃ × 60%で行ったものである。

表 5

| サイズ剤組成物 | 静摩擦係数 $\mu s$ |
|---------|---------------|
| 実施例 1   | 1.24          |
| " 2     | 1.35          |
| " 3     | 1.37          |
| " 4     | 1.16          |
| " 5     | 1.35          |
| " 6     | 1.26          |
| " 7     | 1.48          |
| " 8     | 1.33          |
| " 9     | 1.26          |
| 比較例 1   | 0.84          |
| " 2     | 1.05          |
| " 3     | 0.82          |

出願人代理人 古 谷 肇